





Self crosslinking hybrid polymer dispersion, for binder, e.g. in coating or sealing materials, contains fatty acid modified polyurethane

Patent number: DE19858554
Publication date: 2000-06-21
Inventor: INGRISCH STEFAN (DE); MAIER ALOIS (DE); WOLFERTSTETTER FRANZ (DE); WINKELMANN HERBERT (DE); KERN ALFRED (DE); WEICHMANN JOSEF (DE)
Applicant: SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF (DE)
Classification:
- international: C08F283/00; C08G18/08; C08G18/12; C08G18/66; C09D175/06; C08F283/00; C08G18/00; C09D175/06; (IPC1-7): C08L75/04; C08F283/00; C08G18/34; C08G18/65; C08G18/67
- european: C08F283/00B; C08G18/08B6C; C08G18/12; C08G18/66M4; C09D175/06
Application number: DE19981058554 19981218
Priority number(s): DE19981058554 19981218

Also published as:

 WO0037518 (A1)
 EP1151020 (A1)
 US6462127 (B1)
 EP1151020 (B1)

Report a data error here

Abstract of DE19858554

Polyurethane contains an oxidatively drying fatty acid component, comprising unsaturated fatty acid derivative or fatty acid epoxy ester with hydroxyl groups. The dispersion also contains a component obtained by radical polymerisation within the micelles. Self crosslinking polyurethane polymer (PU-P) hybrid dispersion comprises: (A) 0.3-12 wt.% oxidatively drying fatty acid component containing unsaturated fatty acid derivative or fatty acid epoxy ester with at least two isocyanate reactive hydroxyl groups; (B) 1.5-18 wt.% polyol component comprising: (i) 0.5-12 wt.% polymeric polyol with at least two NCO reactive OH groups and a molecular weight = 500-4000, (ii) 0.5-3.0 wt.% low molecular weight polyol with at least two reactive OH groups and a molecular weight = 50-500, (iii) 0.5-3.0 wt.% low molecular weight, anionically modifiable polyol with at least two reactive OH groups, at least one NCO inert carboxyl groups and a molecular weight = 100-200; (C) 3.5-16 wt.% polyisocyanate component comprising polyisocyanate derivatives, with at least two aliphatic or aromatic NCO groups; (D) 0-2 wt.% water emulsifiable active or auxiliary drying agent; (E) 0-8 wt.% solvent comprising: (i) at least one inert (towards polyisocyanate) solvent, that is left in or removed from the final dispersion, and/or (ii) an NCO inert reactive diluent with at least one radically polymerisable double bond; (F) 0.3-2.5 wt.% inorganic or organic base; (G) 0.1-1.5 wt.% polyamine with at least two NCO reactive amino groups as chain extender; (H) 5-45 wt.% monomer with at least one radically polymerisable double bond; (I) 0.05-2 wt.% at least one lipophilic radical initiator, with a half-life of 1 hour at a decomposition temperature of 40-120 deg C; and (J) water. An independent claim is also included for production of the hybrid dispersion.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 58 554 A 1**

⑥ Int. Cl.⁷:
C 08 L 75/04
C 08 G 18/67
C 08 G 18/65
C 08 G 18/34
C 08 F 283/00

⑳ Aktenzeichen: 198 58 554.3
㉑ Anmeldetag: 18. 12. 1998
㉒ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

DE 198 58 554 A 1

㉑ **Anmelder:**
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

㉒ **Erfinder:**
Ingrisch, Stefan, Dr., 83358 Seebruck, DE; Maier, Alois, Dr., 84549 Engelsberg, DE; Wolfertstetter, Franz, 83349 Palling, DE; Winkelmann, Herbert, 84518 Garching, DE; Kern, Alfred, Dr., 84558 Kirchweidach, DE; Weichmann, Josef, Dr., 84568 Pleiskirchen, DE

⑥⑥ **Entgegenhaltungen:**
DE 196 39 325 A1
WO 93 24 551 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion**

⑤⑦ Es wird eine selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Polyolen mit hoher Filmhärte beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie die Umsetzungskomponenten (A) 0,3 bis 12 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente, (B) 1,5 bis 18 Gew.-% einer Polyol-Komponente, bestehend aus
(i) 0,5 bis 12 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente
(ii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% einer niedermolekularen Polyol-Komponente
(iii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente,
(C) 3,5 bis 16 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente,
(D) 0 bis 2 Gew.-% einer Siccativ-Komponente,
(E) 0 bis 8 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente, bestehend aus
(i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel
und/oder
(ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner,
(F) 0,3 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente,
(G) 0,1 bis 1,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente,
(H) 5 bis 45 Gew.-% einer Monomer-Komponente,
(I) 0,05 bis 2 Gew.-% einer Initiator-Komponente,
sowie als Rest Wasser enthält.
Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion wie hohe Härte bei gleichzeitiger

hoher Flexibilität der rißfreien Filme, gute Chemikalienresistenz, große Stabilität der Dispersion in einem ...

DE 198 58 554 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Polyolen mit sehr hoher Filmhärte und guter Chemikalienbeständigkeit, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen.

Beschichtungssysteme auf Basis von wäßrigen Polyurethan-Dispersionen und Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen haben aufgrund ihrer guten Eigenschaften wie Haftung auf unterschiedlichen Substraten, Abriebfestigkeit sowie Flexibilität und Zähigkeit in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung erlangt.

Für zahlreiche bauchemische Anwendungen, bei denen neben hoher Härte auch eine gute Chemikalienresistenz gewünscht wird, ist eine Kombination von physikalischer und chemischer Trocknung interessant. Solche Eigenschaften weisen bspw. die Alkydharze auf.

Alkydharze sind öl- bzw. fettsäuremodifizierte Polykondensate bzw. Polyester aus Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden und Polyalkoholen. Sie stellen aufgrund ihrer breiten Variationsmöglichkeit hinsichtlich Aufbau und Zusammensetzung, aber auch in Bezug auf ihre universelle Anwendbarkeit, eine bedeutende Gruppe synthetischer Lackbindemittel dar.

Als Rohstoffe dienen natürliche Triglyceride (Öle, Fette) oder definierte synthetische Fettsäuren. Das Eigenschaftsprofil der Alkydharze läßt sich durch die Art und Menge der enthaltenen langkettigen Fettsäuren bzw. Öle variieren. Je nach Grad der Ungesättigtheit unterscheidet man zwischen trocknenden, halb-trocknenden und nicht-trocknenden Fettsäuren bzw. Ölen. Je nach Gehalt an Ölen unterscheidet man zwischen kurzöligen, mittelöligen und langöligen Alkydharzen.

Die Aushärtung von trocknenden Alkydharzen beruht auf einer intermolekularen Vernetzung der Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren. Diese Polymerisation wird durch Autooxidationsvorgänge eingeleitet (sog. Autoxypolymerisation). Zur katalytischen Beschleunigung der autooxidativen Trocknung und Filmbildung werden den Alkydharzen i. a. Aktiv- und Hilfstrockenstoffe bzw. Siccative zugesetzt, bei denen es sich um Metallsalze organischer Säuren handelt.

Alkydharze können mit anderen Komponenten wie Polyisocyanaten, Polyolen, Phenolharzen, Epoxiden etc. zu Polyurethanalkydharnen umgesetzt werden. Bei dieser Reaktion werden hydroxylgruppenhaltige, langölige Alkydharze mit Polyisocyanaten in geeigneten organischen Solventien umgesetzt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind. Diese lösemittelhaltigen Urethanalkyde sind insbesondere für hochwertige Beschichtungen, Grundierungen, Lacke, Versiegelungen geeignet und zeichnen sich durch rasche Trocknung, hohe Härte, ausgezeichnete mechanische Widerstandsfähigkeit, sehr gute Abriebfestigkeit, hohe Wasserfestigkeit und verbesserte Chemikalienbeständigkeit aus.

Fettsäuremodifizierte, oxidativ trocknende Polyurethan-Dispersionen stellen synergistische Kombinationen aus Alkydharzen und Polyurethanharzen dar, die das exzellente Eigenschaftsprofil beider Typen von Polymeren in sich vereinen. Diese selbstvernetzenden wäßrigen Polyurethan-Dispersionen können lösemittelfrei (zero VOC) oder lösemittelarm (low VOC) hergestellt werden und sind demgemäß deutlich umweltfreundlicher als konventionelle lösemittelhaltige Urethanalkyde.

Die Herstellung von wäßrigen Polyurethanen ist seit vielen Jahren bekannt und wird in einer großen Zahl von Veröffentlichungen im Detail beschrieben, z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band B 20, Teil I, S. 1659-1681; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 1981, 9, 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal Of Coated Fabrics 1986, 16, 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 1990, 3 (Waterborne Coat.), 179-98.

Die im Vergleich zu Polyurethan-Dispersionen kostengünstigeren Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen eignen sich insbesondere zur Lackierung, Beschichtung, Versiegelung und Verklebung der Oberflächen von metallischen und mineralischen Substraten sowie von Holzwerkstoffen und Kunststoffen.

Die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen stellen synergistische Kombinationen aus reinen Polyurethan-Dispersionen und reinen Kunststoff-Dispersionen dar, deren Eigenschaftsprofil durch ein einfaches Abmischen der beiden Typen von Dispersionen nicht erreicht werden kann.

Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen basieren auf sich durchdringenden Netzwerken aus Polyurethan-Polymeren und Acrylat-Polymeren, die sowohl physikalisch als auch chemisch miteinander verknüpft sein können. Dieser Typ von Dispersionen erfordert spezielle Synthesemethoden.

Fettsäuremodifizierte, oxidativ trocknende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen werden in einer Polyurethan-Dispersion als Matrix durch eine Art Emulsionspolymerisation von Acrylat- und Styrolderivaten modifiziert. Dadurch lassen sich die exzellenten Eigenschaften einer oxidativ trocknenden Polyurethan-Dispersion mit dem Kostenvorteil einer Kunststoffdispersion synergistisch kombinieren.

Reine Polyurethan-Dispersionen sind für zahlreiche bauchemische Anwendungen zu teuer. Daher werden in den Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen die vorteilhaften Eigenschaften der reinen Polyurethan-Dispersionen mit dem Kostenvorteil der reinen Kunststoff-Dispersionen vereint. Aus diesen Gründen gewinnen die kostengünstigeren Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen gegenüber herkömmlichen Polyurethan-Dispersionen in bauchemischen Anwendungen immer mehr an Bedeutung.

Auch im Hinblick auf die Einhaltung bestehender und zukünftiger Emissionsrichtlinien wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von wasserbasierenden Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit einem möglichst geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds) unternommen. Diese lösemittelarmen (low VOC) oder lösemittelfreien (zero VOC) Produkte bieten sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile und entsprechen in ihrer Performance und ihren Materialeigenschaften bereits weitgehend konventionellen Polyurethan-Systemen.

In der Bauchemie werden aus Kostengründen insbesondere selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit sehr hoher Härte und guter Chemikalienresistenz gewünscht, die mit Hilfe von rationalen und zugleich universellen Herstellungsverfahren zugänglich gemacht werden können.

Die aus der einschlägigen Patentliteratur bekannten Hybrid-Systeme weisen noch eine Reihe von Nachteilen auf, die

DE 198 58 554 A 1

einen Ersatz von Polyurethan-Dispersionen in bestimmten Anwendungsgebieten einschränken.

Spezielle Herstellungsverfahren von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wie z. B. in den Schriften EP 0 649 865 A1, EP 0 657 483 A1, EP 0 742 239 A1 und US 5,521,246 beschrieben, sind bezüglich der synthetischen Verfahrensweise sehr aufwendig.

Aus der Patentanmeldung EP 0 649 865 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem während der Polyol-Isocyanatreaktion ein Teil der Acrylat-Komponente zur Prepolymer-Lösung gegeben wird. Der zweite Teil der Acrylat-Komponente wird zu einem späteren Zeitpunkt zudosiert und der letzte Teil vor der Dispergierung zur Prepolymer-Lösung zugegeben. Gemäß der Patentanmeldung EP 0 657 483 A1 wird die Acrylat-Komponente in mehreren Schritten bereits während der Polyurethan-Prepolymersynthese bei 70°C zudosiert. Dem Polyurethan-Acrylat-Prepolymer wird dann vor der Dispergierung in Wasser nochmals ein Teil der Acrylat-Komponente zugefügt und die Initiator-Komponente anschließend bei 80°C in organischem Lösemittel gelöst oder in Substanz zugegeben. Die US-Patentschrift 5,521,246 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem die Acrylat-Komponente ebenfalls während der Polyurethan-Prepolymersynthese bei 75°C schrittweise zugegeben wird. Nach der Neutralisation bei 25°C und der Dispergierung in Wasser wird die Initiator-Komponente, gelöst in N-Methylpyrrolidon, zugeführt. Anschließend erst erfolgt die Kettenverlängerung mit Bihylendiamin und der letzte Teil der Acrylat-Komponente wird zur Dispersion zugegeben. Die Polymerisation wird für 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 65°C durchgeführt. Veröffentlichungen zur Polymerisation von Acrylaten mit 2,2'-Azobisisobutyronitril belegen, daß diese Bedingungen für eine vollständige Monomerumsetzung unzureichend sind.

Wie in EP 0 742 239 A1 und EP 0 668 300 A1 offenbart, sind oft zusätzliche Emulgatoren (Surfactants) notwendig, um eine ausreichende Stabilität der Polyurethan-Mizellen während der Polymerisation zu gewährleisten.

Hohe Filmhärten von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wie in den Druckschriften EP 0 657 483 A1 und EP 0 668 300 A1 beschrieben, werden bisher entweder durch komplizierte Syntheseverfahren oder durch chemische Nachvernetzung der Dispersionen mit entsprechenden Reagenzien erzielt oder, wie in WO 93/24551 beschrieben, durch fettsäuremodifizierte Polyesterpolyole. Aus der EP 0 745 625 A1 ist z. B. eine Polyurethan-Dispersion bekannt, bei der Bis-Aldimine, die im Gleichgewicht mit den entsprechenden Bis-Enaminen stehen, über Aminogruppen in Polyurethan-Prepolymere eingebaut werden, wodurch die Härte der resultierenden Polyurethan-Dispersionen erhöht wird. Hohe Härten werden in den genannten Patenten zudem oft nur mit Hybrid-Dispersionen erzielt, die aufgrund ihrer aufwendigen Synthese relativ große Mengen organischer Lösemittel (≥ 10 Gew.-%) enthalten und eine Mindestfilmbildetemperatur von $\geq 20^\circ\text{C}$ aufweisen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, eine selbstvernetzende oxidativ trocknende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte und guter Chemikalienresistenz zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und zugleich auf einem einfachen Syntheseweg kostengünstig hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion die Umsetzungskomponenten

- (A) 0,3 bis 12 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente bestehend aus mindestens einem ungesättigten Fettsäurederivat bzw. Fettsäureepoxyester mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen, 35
- (B) 1,5 bis 18 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus
 - (i) 0,5 bis 12 Gew.-% eines polymeren Polyols mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton, 40
 - (ii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton,
 - (iii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton, 45
- (C) 3,5 bis 16 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyisocyanaten, Polyisocyanat-Homologen oder Polyisocyanat-Derivaten mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanatgruppen, 50
- (D) 0 bis 2 Gew.-% einer Siccativ-Komponente bestehend aus mindestens einem wasseremulgierbaren Aktiv- oder Hilfstrockenstoff, 50
- (E) 0 bis 8 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente, bestehend aus
 - (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel, das nach der Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt wird und/oder
 - (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, 55
- (F) 0,3 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente, bestehend aus mindestens einer anorganischen oder organischen Base, 60
- (G) 0,1 bis 1,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyaminen mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen, 60
- (H) 5 bis 45 Gew.-% einer Monomer-Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (I) 0,05 bis 2 Gew.-% einer Initiator-Komponente, bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist, 65

sowie als Rest Wasser enthält.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäße oxidativ trocknende Polyurethan-Polymer-Hy-

DE 198 58 554 A 1

brid-Dispersion sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften wie hohe Filmhärte und Chemikalienresistenz sowie eine ausgezeichnete Stabilität der Dispersion und Gefrier-/Auftaustabilität besitzt.

Die zur oxidativen Trocknung befähigte Fettsäure-Komponente (A) zum Aufbau der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit einem Anteil von 0,3 bis 12 Gew.-% besteht aus mindestens einem ungesättigten Fettsäurederivat mit zwei oder drei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen, hergestellt aus ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit zwei oder drei gegenüber Fettsäuren reaktiven Epoxidgruppen. Diese Fettsäurederivate bzw. Fettsäureepoxyester werden bspw. durch stöchiometrische Umsetzung von maximal dreifach ungesättigten Fettsäuren mit einer Iodzahl von 170 bis 190 g $I_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ und aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit einer Epoxidzahl $> 0,5 \text{ eq} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ bei Temperaturen von mindestens 140°C unter Katalyse mit Tetraalkylammoniumhalogeniden erhalten. Bei dieser Umsetzung bzw. Additionsreaktion reagieren die Carboxylgruppen der ungesättigten Fettsäuren mit den Epoxidgruppen der Epoxidharze unter Bildung von fettsäuremodifizierten und niedermolekularen Polyolen. Die Komponente (A) besitzt vorzugsweise eine Iodzahl von 100 bis 150 g $I_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, eine Hydroxylzahl von 120 bis 150 mg $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, eine Säurezahl von 1 bis 5 mg $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ und eine Viskosität von 2500 bis 25 000 mPa $\cdot \text{s}$ (20°C).

Die Bezeichnung "ungesättigte Fettsäuren" bezieht sich auf handelsübliche Gemische aus überwiegend mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die durch Verseifung und Raffination aus trocknenden Ölen gewonnen werden können. Trocknende Öle stellen natürlich vorkommende Fette und Öle dar, die einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren im Triglyceridverbund aufweisen. Ein hohes Trocknungsvermögen gewährleisten ungesättigte Fettsäuren mit einem hohen Anteil an Monocarbonsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen und 2 oder 3 Doppelbindungen pro Molekül, wie Linolsäure (9,12-Octadecadiensäure) und Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure). Geeignete ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Leinölfettsäure, Conophorölfettsäure, Lallelantiaölfettsäure, Stillingiaölfettsäure, Sojaölfettsäure, Safflorölfettsäure, Konjuefettsäuren, Ricinenfettsäuren, bevorzugt jedoch Leinölfettsäure mit einer Säure-Zahl von 198 bis 202 mg $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ und einer Iodzahl von 170 bis 190 g $I_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$.

Epoxidharze bzw. Polyepoxide werden durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Polyalkoholen oder Polyaminen mit aktiven Wasserstoffatomen oder durch Epoxidierung von ungesättigten Verbindungen erhalten. Geeignete Polyepoxide sind beispielsweise die durch Umsetzung mit Epichlorhydrin erhaltenen polyfunktionellen Glycidyl-derivate von 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F), 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Phenol-Formaldehyd-Kondensate vom Novolak-Typ, 1,4-Butandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan (Cyclohexandimethanol), 1,2,3-Propantriol (Glycerol), 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), Aminobenzol, 4-Amino-phenol, 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin (Isocyanursäure). Unter Glycidyl-derivaten werden dabei Epoxidharze bzw. Polyepoxide verstanden. Bevorzugt werden Polyepoxide mit einer Epoxidzahl größer als $0,5 \text{ eq} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ eingesetzt.

Besonders geeignet sind Polyepoxide auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F wie Bisphenol-A-diglycidylether und Bisphenol-F-diglycidylether für oxidativ trocknende Diole sowie Polyepoxide auf Basis von 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin wie Isocyanursäure-tris-(2,3-epoxypropyl)-ester bzw. 1,3,5-Tris-(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-trihydrotriazin-2,4,6-trion für oxidativ trocknende Triole. Die Chemie der Epoxidharze wird in dem Handbuch "Chemistry And Technology Of Epoxy Resins" von B. Ellis (Editor), Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993 im Detail beschrieben. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente (A) ein Addukt aus Leinölfettsäure und Bisphenol-A-diglycidylether verwendet.

Die Polykomponente (B) zum Aufbau der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit einem Anteil von 1,5 bis 18 Gew.-% besteht aus den drei Einzelkomponenten (B) (i), (B) (ii) und (B) (iii).

Die Komponente (B) (i) mit einem Anteil von 0,5 bis 12 Gew.-% besteht aus mindestens einem höhermolekularen polymeren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer mittleren Molmasse (Zahlenmittel \bar{M}_n) von 500 bis 4000 Dalton. Dabei kann es sich um polymere Polyole wie Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere, Telechele oder Epoxidharze oder Gemische daraus handeln. Polyalkylenglykole werden aus Monomeren wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran durch Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluorid oder durch Polyaddition an Starterverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A erhalten. Dabei können auch Gemische der Monomeren gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden. Als geeignete Polyalkylenglykole können bspw. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole (z. B. Voranol-Typen der Fa. Dow), gemischte Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF 2000 der Fa. BASF) verwendet werden. Aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole werden durch Polykondensationsreaktion und/oder Polyadditionsreaktion aus zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern erhalten. Als geeignete aliphatische oder aromatische Polyester können bspw. Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und 1,3-Benzoldicarbonsäure bzw. Isophthalsäure (z. B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica) eingesetzt werden. Polycaprolactone (z. B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interlox) und Polycarbonate (z. B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) sind ebenfalls zur Gruppe der Polyester zugehörig. Erstere werden durch Umsetzung von Phosgen bzw. aliphatischen oder aromatischen Carbonaten, wie bspw. Diphenylcarbonat oder Diethylcarbonat, mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen erhalten. Letztere werden durch Polyaddition von Lactonen, wie bspw. ϵ -Caprolacton, an Starterverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A hergestellt. Denkbar sind auch synthetische Kombinationen von Polyestern, Polycaprolactonen und Polycarbonaten. Ebenfalls geeignet sind Makromonomere, Telechele oder Epoxidharze. Bei den Makromonomeren und Telechelen handelt es sich um Polyhydroxyolefine, wie bspw., α - ω -Dihydroxypolybutadiene, α - β -Dihydroxy(meth)acrylsäureester, α - ω -Dihydroxy(meth)acrylsäureester oder α - ω -Dihydroxypolysiloxane. Bei den Epoxidharzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Bisphenol-A-diglycidylethers (BADGE). Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel \bar{M}_n) von 1000 bis 4000 Dalton. Besonders

DE 198 58 554 A 1

bevorzugt werden difunktionelle bzw. lineare Polyesterpolyole auf Basis von Adipinsäure bzw. 1,6-Hexandisäure, 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Butandiol und Ethylenglykol bzw. 1,2-Ethandiol eingesetzt.

Die Komponente (B) (ii) mit einem Anteil von 0,5 bis 3,0 Gew.-% besteht aus mindestens einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können bspw. 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propan-diol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propan-diol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propan-diol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propan-diol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propan-triol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylol-ethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propan-diol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propan-diol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden. Bevorzugt werden 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Butandiol oder 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Butandiol ggf. in Kombination mit Trimethylolpropan bzw. 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propan-diol eingesetzt.

Die Komponente (B) (iii) mit einem Anteil von 0,5 bis 3,0 Gew.-% besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen, die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylatgruppen überführt werden können. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton können bspw. 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylol-essigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolbuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren eingesetzt und vorzugsweise 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt).

Die Komponente (C) mit einem Anteil von 3,5 bis 16 Gew.-% besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanatderivat oder Polyisocyanathomologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanatgruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethanchemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- oder Urethangruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Restgehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde.

Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt. Insbesondere wird Isophorondiisocyanat bzw. 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. dessen technische Isomerengemische eingesetzt.

Die Siccativ-Komponente (D) mit einem Anteil von 0 bis 2 Gew.-% besteht aus Gemischen von wasseremulgierbaren Aktiv- und Hilfstrockenstoffen. Bei diesen Siccativen bzw. Trockenstoffen handelt es sich in der Regel um organometallische und in aliphatischen oder aromatischen Solventien gelöste Metallseifen oder um konventionelle Metallsalze mit Metallen der Elemente aus der II. bis IV. Hauptgruppe bzw. II., IV., VII und VIII. Nebengruppe bzw. der Seltenen Erden des Periodensystems. Die Metallsalze bestehen bevorzugt aus anorganischen Metall-halogeniden (F, Cl, Br, I), -nitrat, -sulfonat, -formiat, -acetat, -oxosalzen. Geeignete, katalytisch wirksame Metalle sind: Aluminium, Barium, Blei, Calcium, Cer und Seltene Erden allgemein, Eisen, Kobalt, Mangan, Quecksilber, Zink, Zirkon, Kupfer, Magnesium und Nickel. Bei den Metallseifen bestehen die "Metallträger" (= Carboxylat-Anionen) vorwiegend aus Monocarbonsäuren. Die Metallseifen können hierbei "Neutrale Seifen", "Saure Seifen", "Basische Seifen" oder "Organische Komplex- bzw. Mischseifen" sein. Trockenstoffe als Katalysatoren beschleunigen den Zerfall der in Anwesenheit von Sauerstoff intermediär gebildeten Peroxide und damit die oxidative Trocknung bzw. Vernetzung. Aktivtrockenstoffe basieren auf Metallen mit mehreren Oxidationsstufen, die Redoxreaktionen zugänglich sind, wie z. B. Kobalt, Mangan.

Hilfstrockenstoffe haben nur in Kombination mit Aktivtrockenstoffen eine trocknungsfördernde Wirkung und basieren auf Metallen mit nur einer Oxidationsstufe, wie z. B. Barium, Calcium, Zink. Bevorzugt werden wasseremulgierbare Aktiv- und Hilfstrockenstoffe oder wasseremulgierbare Kombinationstrockner eingesetzt, wie z. B. Trockner auf Basis von Kobalt, Mangan, Barium, Zink, Calcium.

Die Lösemittel-Komponente (E) (i) mit einem Anteil von 0 bis 8 Gew.-% besteht aus mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten und vorzugsweise mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens, das nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt wird. Geeignete Solventien sind beispielsweise hochsiedende und hydrophile organische Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus. Bevorzugt wird ein hochsiedendes und hydrophiles Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon eingesetzt, das nach der Herstellung in der Dispersion verbleibt und als Koaleszenzhilfsmittel fungiert.

Die Lösemittel-Komponente (E) (ii) mit einem Anteil von 0 bis 8 Gew.-% ist aus mindestens einem, gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, zusammengesetzt, bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung (wie z. B. Polyethylenglykol), die eine oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthält. Geeignete Solventien sind beispielsweise Derivate der Acrylsäure wie Methoxypolyethylengly-

kolmethacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Methacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, oder Polyethylenglykoldimethylvinylether, N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden Methoxypolyethylenglykoldimethacrylate mit 2 bis 20 Ethylenglykoleinheiten und Methacrylate eingesetzt.

Die Neutralisations-Komponente (F) mit einem Anteil von 0,3 bis 2,5 Gew.-% besteht aus einer oder mehreren anorganischen oder organischen Base(n), die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxylgruppen dienen. Als geeignete Basen können tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Dimethylisopropanolamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethanolamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

Mit der Neutralisations-Komponente (F) mit einem Anteil von 0,3 bis 2,5 Gew.-% wird vor oder während der Dispergierung eine direkte oder indirekte Neutralisation bzw. eine anionische Modifizierung der Polyurethan-Prepolymere vorgenommen. Bei der Neutralisation werden aus den Carboxylgruppen Carboxylatgruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung der Polyurethan-Dispersion und Polyurethan-Basis-Dispersion und der daraus hergestellten Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion dienen.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit einem Anteil von 0,1 bis 1,5 Gew.-% besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin oder beliebige Kombinationen dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere 1,2-Diaminoethan bzw. Ethylendiamin eingesetzt. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Mizellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekularmasse. Die reaktiven Isocyanatgruppen reagieren dabei mit der Kettenverlängerungs-Komponente wesentlich rascher als mit Wasser. Die Isocyanatgruppen der Polyurethan-Prepolymere werden dabei in Harnstoffgruppen überführt. Im Anschluß werden eventuell noch vorhandene freie Isocyanatgruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (G) 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere ca. 50 Gew.-%, an Dispergiermedium (Wasser).

Der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (G) beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zunächst hergestellten Polyurethan-Dispersion. Die Mizellen des Polyurethan-Polymers besitzen eine bevorzugte mittlere Teilchengröße von 50 bis 500 nm, insbesondere 100 bis 200 nm.

Außerdem weist das Polyurethan-Polymer eine mittlere Molmasse von vorzugsweise 25 000 bis 100 000 Dalton auf.

Die Monomerkomponente (H) mit einem Anteil von 5 bis 45 Gew.-% besteht aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Geeignete Monomere sind beispielsweise Derivate der Acrylsäure wie Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid, Methacrylnitril, Methacrylamid, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, i-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethyltriglykoldimethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Methacrylsäureanhydrid, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol-400-dimethacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, 1,6-Hexandiolmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Acrylsäure, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acrylamid, N-Butoxymethylmethacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS), Methoxypolyethylenglykoldimethacrylate, Methoxypolyethylenglykoldimethacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate oder Styrol-Derivate wie Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol. Bevorzugt werden Acrylsäure bzw. Propensäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure bzw. 2-Methylpropensäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate verwendet. Vorzugsweise werden Kombinationen von 25 bis 85 Gew.-% Methylmethacrylat, 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 bis 20 Gew.-% an weiteren Monomeren, besonders bevorzugt Kombinationen aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol, eingesetzt.

Die Initiator-Komponente (I) mit einem Anteil von 0,05 bis 2 Gew.-% besteht aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen, der bei einer Zersetzungstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxidinitiatoren wie Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.Amylperoxyneodecanoat, tert.Butylperoxyneodecanoat, tert.Butylperoxy-pivalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert.Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.Amylperoxybenzoat, tert.Butylperoxybenzoat, Persulfat-Initiatoren wie Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-cyclopropylpropionitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril). Bevorzugt werden Radikal-Initiatoren mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen, die bei einer Zersetzungstemperatur von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) bzw. 2,2'-Azobisobutyronitril eingesetzt.

Der Feststoffgehalt in der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion beträgt 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion. Hierbei liegt das Verhältnis der anteiligen Festkörpergehalte aus Polyurethan-Harz und Polymer-Harz insbesondere bei 20 zu 80 bis 80 zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 40 zu 60 bis 60 zu 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt bei ca. 50 zu 50 Gew.-%.

Die mittleren Partikelgrößen der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers betragen vorzugsweise 50 bis 500 nm, insbesondere 50 bis 250 nm.

Das Polyurethan-Hybrid-Polymer besitzt eine bevorzugte mittlere Molmasse von 25 000 bis 250 000 Dalton.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion wird unter Anwendung der in der Polyurethanchemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a) eine Polyurethan-Basis-Dispersion mit Hilfe eines Prepolymer-Mixing-Process hergestellt. Dazu werden im Verfahrensschritt a₁) 0,3 bis 12 Gew.-% der zur oxidativen Trocknung befähigten Fettsäure-Komponente (A), 0,5 bis 12 Gew.-% der höhermolekularen Polyol-Komponente (B) (i), 0,5 bis 3,0 Gew.-% der niedermolekularen Polyol-Komponente (B) (ii) sowie 0,5 bis 3,0 Gew.-% des niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (B) (iii) mit 3,5 bis 16 Gew.-% der Polyisocyanat-Komponente (C), ggf. in Gegenwart von 0 bis 2 Gew.-% der Siccativ-Komponente (D), ggf. in Gegenwart von 0 bis 8 Gew.-% der Lösemittel-Komponente (E), bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, vorzugsweise 80 bis 100°C, zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt. Hierbei beträgt das NCO/OH-Äquivalent-Verhältnis der Komponenten (A), (B) und (C) 1,2 bis 2,0, vorzugsweise 1,4 bis 1,8. Das Polyurethan-Prepolymer kann ggf. in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt werden.

Das erhaltene Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₁) wird im Verfahrensschritt a₂) bei einer Temperatur von 30 bis 60°C, insbesondere 40 bis 50°C, in das Dispergiermedium Wasser überführt, das vorzugsweise 0,3 bis 2,5 Gew.-% der zur indirekten Neutralisation erforderlichen Neutralisations-Komponente (F) enthält. Im Falle einer direkten Neutralisation kann die Neutralisations-Komponente (F) bereits nach Reaktionsstufe a₁) in das Polyurethan-Prepolymer eingebracht werden. Die Neutralisations-Komponente wird in einer solchen Menge zugegeben, daß der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxylgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Äquivalent-%, vorzugsweise bei 90 und 100 Äquivalent-%, liegt. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, die Siccativ-Komponente (D) erst in Reaktionsstufe a₂) im Dispergiermedium vorzulegen.

Anschließend wird in der Verfahrensstufe a₃) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe a₂) mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% der zur Kettenverlängerung erforderlichen Kettenverlängerungs-Komponente (G), die vor der Zugabe in entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst wurde, bei Temperaturen von 20 bis 60°C, insbesondere 30 bis 50°C, umgesetzt, wobei die Komponente (G) vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% an Dispergiermedium enthält. Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Äquivalent-%, vorzugsweise bei 60 bis 90 Äquivalent-%, liegt.

Die im Verfahrensschritt a₃) erhaltene Polyurethan-Basis-Dispersion dient sodann zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in Stufe b). Dabei wird im Verfahrensschritt b₁) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe a₃) mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 45 Gew.-% der Komponente (H) und 0,05 bis 2 Gew.-% der Initiator-Komponente (I) bei einer Temperatur von 15 bis 35°C, insbesondere 20 bis 30°C, versetzt. Anschließend wird im Verfahrensschritt b₂) die Dispersion erwärmt und durch den thermischen Zerfall der Komponente (I) eine radikalische Polymerisation der Komponente (H) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt. Die Durchführung der Reaktionsstufe b₂) erfolgt vorzugsweise bei einer Temperaturdifferenz von $\pm 10^\circ\text{C}$ bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (I) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist. Bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril bzw. 2,2'-Azobis(2-methyl-propionitril) als Komponente (I) wird die Reaktionsstufe b₂) vorzugsweise bei einer Temperatur von $80 \pm 10^\circ\text{C}$ durchgeführt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (H) und (I) im Bereich von 0,001 bis 0,05 mol-%, vorzugsweise auf 0,008 mol-%, eingestellt. Nach beendeter Polymerisation wird die fertige Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion abgekühlt und filtriert.

Der Vorteil dieser Herstellungsmethode liegt darin, daß Monomere und Initiator zusammen bei Raumtemperatur zugegeben werden können und daß für deren Stabilisierung in der Polyurethan-Dispersion keinerlei zusätzliche Emulgatoren (Surfactants) notwendig sind. Die Ladungsdichte der Polyurethan-Mizellen ist ausreichend groß, um die Polymerisation der Monomere innerhalb der Mizellen ohne Emulgatoren – allein durch deren Stabilität – zu gewährleisten. Die Stabilität der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Mizellen bleibt auch nach vollendeter Polymerisation über einen langen Zeitraum ohne weitere stabilisierende Zusätze erhalten. Erfahrungsgemäß werden bei Verwendung des Prepolymer-Mixing-Process geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet, die in der Polyurethan-Dispersion nicht ausreichend stabilisiert werden und somit in Form von feinen Nadeln sedimentieren. Diese Nebenprodukte müssen über feine Filter aufwendig von der Dispersion abgetrennt werden. Eine Verdünnung des Kettenverlängerungsmittels mit Teilen des Dispergiermediums konnte diesen Effekt überraschenderweise vollständig zurückdrängen.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion ist im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Produkten verfahrenstechnisch weniger aufwendig, von der Stoffzusammensetzung viel unkomplizierter aufgebaut und stellt somit ein kostengünstiges Bindemittel für bauchemische Anwendungen dar, das in seiner Performance und seinen Materialeigenschaften kommerziell verfügbare Produkte erreicht oder übertrifft.

Die Filmhärte der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen ist wesentlich größer, als die der entsprechenden nicht fettsäuremodifizierten Hybrid-Dispersionen. Auch die Vergilbungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen ist gegenüber kommerziellen fettsäuremodifizierten Polyurethan-Dispersionen deutlich besser, da bereits geringe Mengen der Fettsäurekomponente das verbesserte Eigenschaftsprofil bewirken.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion eignet sich hervorragend als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z. B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Metall und Kunststoffen.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, wie hohe Härte bei gleichzeitig hoher Flexibilität der rißfreien Filme, gute Chemikalienresistenz, große Stabilität der Dispersion in einem weiten pH-Bereich, gute Gefrier-/Aufauftabilität und der Einsatz kostengünstiger Rohstoffe, werden in einem vereinfachten Syntheseweg, ohne nachträgliche chemische Vernetzung, bei zugleich niedrigem Gehalt an organischem Lösemittel (≤ 4 Gew.-%) und guter Verfilmung bei Temperaturen $\geq +10^\circ\text{C}$ erzielt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

DE 198 58 554 A 1

Beispiel 1

Herstellung der Polyurethan-Basis-Dispersionen

5 Standardbeschreibung für alle Polyurethan-Basis-Dispersionen (Varianten A bis F):
In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde Iso-
phorondiisocyanat vorgelegt und mit der halben Menge eines vorgefertigten Polyol-Gemisches, bestehend aus einem Po-
lyester-Polyol (Handelsname: B 42H der Fa. Poliolchimica), einem fettsäuremodifizierten Diol (Kondensat aus Bisphe-
10 nol-A-diglycidylether und Leinölfettsäure), 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), Dimethylolpropionsäure (Handelsname:
DMPA® der Fa. Mallinckrodt) und N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich), versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff-
deckung bei 80–90°C bis zum Abklingen der Exothermie gerührt. Nach der Zugabe der zweiten Hälfte des Polyol-Ge-
misches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80–90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH
= 1,40). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Gegebenenfalls wurde nun ein Gemisch aus Trock-
15 nungshilfsstoffen (Siccative) bei 60°C in das Prepolymer eingerührt. Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rüh-
ren in ein Gemisch aus demineralisiertem Wasser und Triethylamin (100 mol %) (indirekte Neutralisation) dispergiert.
Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch (1 : 1 Gew.-%) aus Ethylendiamin (70 Equivalent-
%) und demineralisiertem Wasser kettenverlängert.

Es wurden stabile Polyurethan-Basis-Dispersionen erhalten. Die Rezepturdaten der einzelnen Polyurethan-Basis-Di-
20 dispersionen der Varianten A bis F sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 198 58 554 A 1

Tabelle 1

	Variante 1 A	Variante 1 B	Variante 1 C	Variante 1 D	Variante 1 E	Variante 1 F
Polyesterpolyol Bester 42 H (OH-Zahl: 56,1 mg KOH g ⁻¹)	80,00 g	70,00 g	80,00 g	80,00 g	70,00 g	80,00 g
fettsäuremodifiziertes Polyol	10,00 g	30,00 g	80,00 g	10,00 g	30,00 g	80,00 g
1,4-Butandiol (BD 14)	18,00 g	18,00 g	18,00 g	18,00 g	18,00 g	18,00 g
Dimethylolpropionsäure (DMPA®)	18,00 g	18,00 g	18,00 g	18,00 g	18,00 g	18,00 g
N-Methylpyrrolidon (NMP)	80,00 g	80,00 g	80,00 g	80,00 g	80,00 g	80,00 g
Isophorondiisocyanat (IPDI)	106,70 g	110,20 g	113,80 g	106,70 g	110,20 g	113,80 g
Siccativ	—	—	—	ja	ja	ja
Trockner 123	—	—	—	0,01 g	0,04 g	0,08 g
Kobalt 7	—	—	—	0,04 g	0,11 g	0,178 g
Calcium 10	—	—	—	0,12 g	0,36 g	0,68 g
NCO/OH	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Prepolymer	280,00 g	280,00 g	280,00 g	280,00 g	280,00 g	280,00 g
demineralisiertes Wasser	438,00 g	440,00 g	440,00 g	438,00 g	440,00 g	440,00 g
Triethylamin (TEA)	10,48 g	10,36 g	10,24 g	10,48 g	10,36 g	10,24 g
Ethylendiamin (EDA)	4,94 g	5,18 g	5,30 g	4,78 g	4,83 g	5,43 g
demh. Wasser für 1:1 Verd. mit EDA	4,94 g	5,18 g	5,30 g	4,78 g	4,83 g	5,43 g
NCO-Gehalt Theorie / Gefunden	4,00 / 3,88	4,08 / 4,14	4,18 / 4,23	4,00 / 3,79	4,08 / 3,93	4,18 / 4,33
Aussehen	milchig	milchig	milchig	milchig	milchig	milchig
Feststoffgehalt	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%
pH-Wert	7,20	7,15	7,30	7,20	7,25	7,18
Härte nach König (nach 7 Tagen)	136 s	161 s	179 s	137 s	163 s	180 s
gemäß DIN 83 187						

Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte

Für die Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wurde jeweils eine der unter Beispiel 1 vorgestellten Polyurethan-Dispersionen (Varianten A bis F) als Matrix für die Emulsionspolymerisation der olefinischen Monomere verwendet.

Der Hybridisierungsschritt lief folgendermaßen ab:

Beispiele 2 bis 7

Die PU-Basis-Dispersion (1) wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Man fügt wässrige Ammoniak-Lösung (3) hinzu, bis ein pH-Wert von ca. 8,0 erreicht ist. n-Butylacrylat (4), Methylmethacrylat (5) und 2,2'-Azobisobutyronitril (6) werden separat in einem Gefäß bei Raumtemperatur gut vermischt und binnen 90 bis 120 min der PU-Basis-Dispersion hinzugefügt. Ist die Monomer-Initiator-Lösung vollständig zugegeben, wird die Dispersion auf 80 bis 82°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25°C abgekühlt und durch ein Filter (Porengröße 80 µm) filtriert. Es wird eine feinteilige milchig opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 39 % erhalten.

Der Hybridisierungsschritt der Beispiele 3 bis 7 lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2

	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7
verwendete PU-Basis-Dispersion aus Beispiel	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E	1 F
(1) Menge PU-Basis-Dispersion	140,00 g	140,00 g	140,00 g	140,00 g	140,00 g	140,00 g
(2) demineralisiertes Wasser	29,00 g	29,00 g	29,00 g	29,00 g	29,00 g	29,00 g
(3) wässr. Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	1,5 mL	1,5 mL	1,5 mL	1,5 mL	1,5 mL	1,5 mL
(4) n-Butylacrylat (BA)	8,30 g	8,30 g	8,30 g	8,30 g	8,30 g	8,30 g
(5) Methylmethacrylat (MMA)	38,70 g	38,70 g	38,70 g	38,70 g	38,70 g	38,70 g
(6) 2,2'-Azobisobutyronitril (AIBN)	0,53 g	0,53 g	0,53 g	0,53 g	0,53 g	0,53 g
Aussehen	müchig weiß	müchig weiß	müchig weiß	müchig weiß	müchig weiß	müchig weiß
Festkörpergehalt (Gew.-%)	40	40	40	40	40	40
Viskosität (mPas s) Spindel 1, 60 rpm	80,2	65,5	70,7	61,0	66,8	69,4
pH-Wert	7,75	7,90	8,10	8,05	7,80	8,05
Härte nach König (nach 7 Tagen) gemäß DIN 53 187	143 s	182 s	188 s	147 s	183 s	192 s

DE 198 58 554 A 1

Patentansprüche

1. Selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Polyolen mit hoher Filmhärte, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Umsetzungskomponenten
 - (A) 0,3 bis 12 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente bestehend aus mindestens einem ungesättigten Fettsäurederivat bzw. Fettsäureepoxyester mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen,
 - (B) 1,5 bis 18 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus
 - (i) 0,5 bis 12 Gew.-% eines polymeren Polyols mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,
 - (ii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton,
 - (iii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton,
 - (C) 3,5 bis 16 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyisocyanaten, Polyisocyanat-Homologen oder Polyisocyanat-Derivaten mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanatgruppen,
 - (D) 0 bis 2 Gew.-% einer Siccativ-Komponente bestehend aus mindestens einem wasseremulgierbaren Aktiv- oder Hilfstrockenstoff,
 - (E) 0 bis 8 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente, bestehend aus
 - (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel, das nach der Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt wird und/oder
 - (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
 - (F) 0,3 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente, bestehend aus mindestens einer anorganischen oder organischen Base,
 - (G) 0,1 bis 1,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyaminen mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen,
 - (H) 5 bis 45 Gew.-% einer Monomer-Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
 - (I) 0,05 bis 2 Gew.-% einer Initiator-Komponente, bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist,
 sowie als Rest Wasser enthält.
2. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (A) ein Umsetzungsprodukt aus ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit zwei oder drei gegenüber Fettsäuren reaktiven Epoxidgruppen darstellt.
3. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (A) ein Umsetzungsprodukt aus maximal dreifach ungesättigten Fettsäuren mit einer Iodzahl von 170 bis 190 g I₂ · (100 g)⁻¹ sowie aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit einer Epoxidzahl > 0,5 eq · (100 g)⁻¹ ist.
4. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (A) eine Iodzahl im Bereich von 100 bis 150 g I₂ · (100 g)⁻¹, eine Hydroxylzahl von 120 bis 150 mg KOH · g⁻¹, sowie eine Säurezahl von 1 bis 5 mg KOH · g⁻¹ besitzt.
5. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (A) ein Addukt aus Leinölfettsäure und Bisphenol-A-diglycidether verwendet wird.
6. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Komponente (B) (i) um lineare bzw. difunktionelle Polyester-Polyole der Molmasse 1000 bis 3000 Dalton handelt.
7. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß difunktionelle Polyester-Polyole auf Basis von Adipinsäure bzw. Hexandisäure, 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Butandiol und Ethylenglykol bzw. 1,2-Ethandiol eingesetzt werden.
8. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (B) (ii) 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Butandiol verwendet wird.
9. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (B) (ii) 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Butandiol in Kombination mit Trimethylolpropan bzw. 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanediol eingesetzt wird.
10. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Komponente (B) (iii) um eine Bishydroxyalkancarbonsäure handelt.
11. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bishydroxyalkancarbonsäure Dimethylolpropionsäure bzw. 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure eingesetzt wird.
12. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (C) Isophorondiisocyanat bzw. 1-Isocyanato-5-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan verwendet wird.
13. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich

bei der Siccativ-Komponente (D) um Metallseifen oder Metallsalze handelt, die aus organometallischen und in organischen Löse- und Bindemitteln löslichen Verbindungen bestehen und den oxidativen Trocknungsprozeß von fettsäuremodifizierten Polyolen beschleunigen.

14. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel-Komponente (E) (i) hochsiedende und hydrophile Verbindungen verwendet werden.

15. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel-Komponente (E) (i) N-Methylpyrrolidon eingesetzt wird.

16. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel-Komponente (E) (ii) Polyethylenglykole mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen verwendet werden.

17. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel-Komponente (E) (ii) Methylpolyethylenglykoldimethacrylate mit 2 bis 20 Ethylenglykoleinheiten eingesetzt werden.

18. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Neutralisations-Komponente (F) Ammoniak, tertiäre Amine oder Alkalihydroxide verwendet werden.

19. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Neutralisations-Komponente (F) Triethylamin eingesetzt wird.

20. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerungs-Komponente (G) ein difunktionelles primäres Amin verwendet wird.

21. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als difunktionelles primäres Amin 1,2-Diaminoethan bzw. Ethylendiamin eingesetzt wird.

22. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (G) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise ca. 50 Gew.-%, an Dispergiermedium enthält.

23. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (G) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zunächst hergestellten Polyurethan-Dispersion beträgt.

24. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (G) 50 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 200 nm, beträgt.

25. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A) bis (G) eine mittlere Molmasse von 25000 bis 100 000 Dalton aufweist.

26. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (H) um Acrylsäure bzw. Propensäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure bzw. 2-Methylpropensäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate handelt.

27. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (H) Kombinationen von 75 bis 85 Gew.-% Methylmethacrylat, 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 bis 20 Gew.-% an weiteren Monomeren eingesetzt werden.

28. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (H) eine Kombination aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder eine Kombination aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol eingesetzt wird.

29. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (I) um einen Radikal-Initiator mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen handelt.

30. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (I) ein Radikal-Initiator eingesetzt wird, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist.

31. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (I) 2,2'-Azobisisobutyronitril bzw. 2,2'-Azobis(2-methyl-propionitril) eingesetzt wird.

32. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt des Polyurethan-Hybrid-Polymers auf 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion eingestellt wird.

33. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der anteiligen Feststoffgehalte aus Polyurethan-Harz und Polymer-Harz auf 20 zu 80 bis 80 zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 zu 60 bis 60 zu 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt auf ca. 50 zu 50 Gew.-% eingestellt wird.

34. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 250 nm, beträgt.

35. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Hybrid-Polymer eine mittlere Molmasse von 25 000 bis 250 000 Dalton aufweist.

36. Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionsstufe a) zunächst eine Polyurethan-Basis-Dispersion hergestellt wird, wobei a₁) 0,3 bis 12 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente (A), 0,5 bis 12 Gew.-% der höhermolekularen Polyol-Komponente (B) (i), 0,5 bis 3,0 Gew.-% der niedermolekularen Polyol-Komponente (B) (ii) sowie 0,5 bis 3,0 Gew.-% des niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (B) (iii) mit 3, 5 bis 16 Gew.-% der Polyisocyanat-Komponente (C) ggf. in Gegenwart von 0 bis 2 Gew.-% einer Siccativ-Komponente (D) sowie von 0 bis 8 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente (E) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, a₂) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₁) in das Dispergiermedium überführt wird, das vorzugsweise 0,3 bis 2,5 Gew.-% der zur indirekten Neutralisation erforderlichen Neutralisations-Komponente (F) enthält und

anschließend

a₃) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe a₂) mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% der Kettenverlängerungs-Komponente (G), die vor der Zugabe in entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst wurde, umgesetzt wird

5 und dann in der Reaktionsstufe b) eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion hergestellt wird, indem b₁) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe a₃) mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 45 Gew.-% der Monomer-Komponente (H) und 0,01 bis 1,5 Gew.-% der Initiator-Komponente (I) versetzt wird und anschließend

10 b₂) durch den thermischen Zerfall der Komponente (I) eine radikalische Polymerisation der Komponente (H) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe a₁) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, durchgeführt wird.

38. Verfahren nach den Ansprüchen 36 und 37, dadurch gekennzeichnet, daß das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A), (B) und (C) in Reaktionsstufe a₁) auf einen Wert von 1,2 bis 2,0, vorzugsweise 1,4 bis 1,8, eingestellt wird.

15 39. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsstufe a₁) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchführt.

40. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Siccativ-Komponente (D) ggf. erst in Reaktionsstufe a₂) im Dispergiermedium vorgelegt wird.

41. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die zur direkten Neutralisation erforderliche Komponente (F) ggf. bereits nach Reaktionsstufe a₁) in das Polyurethan-Prepolymer eingeführt wird.

42. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe a₂) bei einer Temperatur von 30 bis 60°C, vorzugsweise bei 40 bis 50°C, durchgeführt wird.

25 43. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (F) in einer solchen Menge zugegeben wird, daß der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxylgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 90 bis 100 Equivalent-%, liegt.

44. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe a₃) bei einer Temperatur von 20 bis 60°C, insbesondere bei 30 bis 50°C, durchgeführt wird.

30 45. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (G) in der Reaktionsstufe a₃) in vorab entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst wird.

46. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (G) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 60 bis 90 Equivalent-%, liegt.

35 47. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe b₁) bei einer Temperatur von 15 bis 35°C, vorzugsweise bei 20 bis 30°C, durchgeführt wird.

48. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (H) und (I) auf Werte von 0,001 bis 0,05 mol-%, vorzugsweise auf 0,008 mol-%, eingestellt wird.

40 49. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe b₂) bei einer Temperaturdifferenz von $\pm 10^\circ\text{C}$ bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (I) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist, durchgeführt wird.

50. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 49, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in der Reaktionsstufe b₂) ohne weitere Emulgatoren durchgeführt wird.

45 51. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 50, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe b₂) vorzugsweise bei einer Temperatur von $80 \pm 10^\circ\text{C}$ bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril bzw. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Komponente (I) durchgeführt wird.

52. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 34 als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z. B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Metall und Kunststoffen.